

**Zr-1.5Nb 합금의 마지막 열처리에 따른 부식 및 기계적 특성 평가**  
**Evaluation of the Corrosion and Mechanical Characteristics with Final**  
**Annealing of Zr-1.5Nb Alloys**

김윤선, 홍순익  
충남대학교  
대전광역시 유성구 궁동 220

김현길, 최병권, 정용환  
한국원자력연구소  
대전시 유성구 덕진동 150번지

**요약**

본 연구는 700ppm과 2000ppm의 산소가 함유된 Zr-1.5Nb 합금을 마지막 열처리 변수에 따른 부식거동과 기계적 특성을 관찰함으로써 국산 핵연료 피복관 개발에 따른 마지막 열처리의 최적화에 대한 기초자료로써 이용하고자 하였다. 마지막 열처리는 470, 520, 580°C에서 1, 10, 100 그리고 500시간 실시하였다. 360°C 물 분위기에서 산소함량 및 열처리 변수에 따른 부식 거동 및 미세조직을 관찰해본 결과 기지조직 내 산소의 함량 변화는 부식 및 미세조직 특성 변화에 영향이 관찰되지 않았다. 또한 마지막 열처리 시간이 증가함에 따라 평형상인  $\beta$ -Nb의 형성에 의하여 부식 저항성이 향상되었다. 산소농도 및 마지막 열처리 변수에 따른 기계적 특성을 관찰하기 위해 경도 및 인장실험을 실시하였다. 그 결과 산소농도가 증가할수록 고용강화의 영향으로 경도, 항복강도 그리고 인장강도 값은 크게 향상되었다. 또한 마지막 열처리 온도가 높고 열처리 시간이 증가될수록 경도 및 항복강도 그리고 인장강도 값은 감소되었으나 연신율은 크게 증가되었다.

**Abstract**

The effects of final annealing parameter on the corrosion behavior and mechanical properties were investigated for Zr-1.5Nb alloy containing 700ppm and 2000ppm oxygen. The final annealing was performed at 470, 520 and 580°C for 1, 10, 100 and 500 hours. Corrosion test was performed in water at 360°C and microstructure was examined for the specimen with different oxygen content and annealing parameter. It was found that oxygen content in matrix did not affect the corrosion behavior and microstructure. Corrosion resistance was improved with increasing final annealing time due to the formation of equilibrium  $\beta$ -Nb. Hardness test and tensile test were carried out to examine the effect of oxygen content and final annealing parameter on the mechanical properties. Hardness, yield stress and tensile stress of the alloy was increased with increasing oxygen content due to solid solution hardening. The ductility of the alloy was increased with increasing the final annealing temperature and time while hardness, yield stress and tensile stress were decreased.

## 1. 서론

Zr 합금은 낮은 중성자 흡수성과 우수한 내식성 및 기계적 특성을 갖고 있기 때문에 오랫동안 원자로 내의 핵연료 피복재 및 구조재로 사용되고 있다. 특히, 피복관 재료의 내식성 및 기계적 특성 향상을 위한 많은 연구결과 1960년대 초에 미국에서 개발된 Zircaloy-4 (Zr-1.5Sn-0.2Fe-0.1Cr) 합금이 원자로의 핵연료 피복관 재료로서 커다란 문제없이 사용되어 왔다. 그러나 최근 원자력 발전소의 가동 조건이 자원의 효율적 이용과 경제적 측면에서 장주기, 고연소도 운전, 고 pH 운전 및 가동온도의 상승 등으로 운전조건이 가혹하게 변함에 따라 Zircaloy-4 합금을 대체할 수 있는 신합금 핵연료 피복관 개발에 대한 요구가 증대되고 있다. 따라서 원자력 선진국에서는 이와같은 문제점을 해결하기 위하여 내식성 및 기계적 특성이 우수한 새로운 핵연료 피복관 재료를 개발하기 위하여 많은 연구가 진행되고 있다. 최근에 개발되고 있는 핵연료 피복관용 신합금의 경향을 보면 러시아에서 사용하던 Zr-1Nb 합금과 Zircaloy-4계 합금을 기본으로 하여 개발하고 있는 추세로 특히, 미국의 Zirlo (Zr-1Nb-1Sn-0.1Fe)<sup>1-3)</sup>, 프랑스의 M5 (Zr-1Nb-0.125O)<sup>4)</sup>, 러시아의 E635 (Zr-1Sn-1Nb-0.4Fe)<sup>5)</sup> 등이 대표적이라 할 수 있다. 미국의 Westinghouse사에서 개발된 Zirlo는 응력이완 조건인 480°C에서 마지막 열처리를 수행함으로써 내식성 및 기계적 특성을 향상시킨 것으로 알려져 있으며<sup>1,3)</sup> 프랑스의 Framatome사에 의해 개발된 M5 합금은 완전 재결정 조건인 580°C에서 마지막 열처리를 수행함으로써 Zircaloy-4 합금에 비해 부식저항성을 향상시켰다<sup>6)</sup>. Nb 합금의 열처리 변수에 의한 보고로써 Mardone 등은 중간열처리와 마지막 열처리 온도를 600°C 이하에서 수행한 결과 미세한  $\beta$ -Nb이 균일하게 분포함으로써 부식 저항성은 매우 우수하나 creep 저항성은 Zircaloy-4에 비하여 감소한다고 보고하고 있으며, 700°C 이상의 온도에서 마지막 열처리를 수행한 결과  $\beta$ -Zr이 형성되어 부식저항성은 저하되나 기계적 특성은 향상된다고 보고하였다.<sup>7)</sup> 또한 Sabol 등은 Zr-1Nb 합금과 Zirlo 합금을 316°C에서 444°C 범위의 온도에서 부식 시험을 실시한 결과 표준 Zircaloy-4 보다 천이 후 부식속도가 감소된다고 보고하였다<sup>1)</sup>. 그리고 Ulbanic 등은  $\beta$ -Zr상이 많아지면 내식성이 나빠지고  $\beta$ -Nb 상이 많아지면 내식성이 향상된다고 하였다<sup>8)</sup>. 그러나 Jeong 등의 연구에 의하면 Nb 첨가 Zr 합금에서 내식성 향상은  $\beta$ -Nb 생성 자체 보다는  $\beta$ -Nb이 생성될 수 있도록 열처리를 실시함으로써  $\alpha$ -matrix 내에 과포화로 분포된 Nb이 평형을 이루는 농도로 과고용된 Nb량이 감소될 때 내식성이 향상된다고 하였다<sup>9,10)</sup>. 즉, Nb이 첨가된 Zr 합금은 일반적으로 내식성이 우수하다고 알려져 있으나 위와같은 연구보고에서와 같이 열처리 변수에 따라 매우 민감한 부식 거동 및 기계적 특성을 갖는다. 따라서 본 연구에서는 700ppm 및 2000ppm의 산소가 첨가된 Zr-1.5Nb 합금에 대하여 마지막 열처리 변수에 따른 부식 및 기계적 특성을 관찰함으로써 궁극적으로 국산 핵연료 피복관 개발에 따른 마지막 열처리의 최적화에 대한 기초자료로써 이용하고자 하였다.

## 2. 실험 방법

### 2.1 합금 제조

Nb 첨가 Zr 합금은 미세조직 및 상변화에 따라 부식 및 기계적 특성에 많은 차이가 관

찰되는데, Zr 합금의 미세구조 및 상 변화 거동은 열처리 온도 및 시간에 큰 영향을 받는다. 따라서 본 연구에서는 700ppm과 2000ppm의 산소농도가 다른 Zr-1.5Nb 합금을 이용하여 산소농도 및 열처리 변수에 따른 미세조직 변화와 기계적 특성을 관찰하고 이에 따른 부식특성과의 상관관계를 고찰하고자 하였다. 본 연구에 사용된 2종의 합금은 VAR(vacuum arc remelting) 방법을 이용하여 300g의 button 형태로 용해한 다음, 합금조성의 균질화를 위하여  $\beta$ 상 영역인 1050°C에서 20분간 용체화 처리를 하였다. 이때 과도한 산화방지를 위하여 두께 1mm의 스테인레스 판재로 시편을 cladding 하였으며 가열 후 바로 물에 quenching하였다. 균질화 처리 후 잉곳은 70% 압하율로 700°C에서 30분간 가열 후 열간압연을 실시하였고 다시 50%의 압하율로 냉간압연을 2회 실시하였다. 이때 냉간압연 중 도입된 조직의 응력을 제거하기 위하여 압연중간에 650°C의 진공 열처리로에서 2시간 동안 중간열처리를 실시하였다. 이들 판재로부터 마지막 열처리 효과를 보기 위하여 470, 520 및 580°C에서 1, 10, 100 그리고 500시간 최종 열처리를 수행하였다.

## 2.2 미세조직 관찰

최종열처리 된 모든 시료는 압연방향에 수직인 단면방향을 관찰하고자 mounting 후 SiC 연마지를 이용하여 grinding하여 광학 관찰용 시편으로 준비하였다. 시편의 에칭은 불산(10vol.%) + 질산(45vol.%) + 물(45vol.%)의 용액을 이용하여 swab 에칭 하였다. 미세조직 관찰은 광학 현미경을 이용하였으며 모든 사진의 배율은 200배로 하였다. 이렇게 준비된 시료는 경도측정에 이용되었다. 또한 열처리된 시편은 미세조직의 변화와 석출물의 특성을 정확히 파악하고자 투과전자 현미경(TEM)을 이용하여 관찰하였다. TEM 관찰용 시편은 약 70 $\mu$ m까지 기계적 연마를 실시한 다음 알코올(90vol.%)과 퍼크로릭산(10vol.%)의 혼합용액에서 액체질소를 이용하여 액온을 약 -40°C까지 낮춘 뒤 twin-jet polishing을 실시하였다. 사용된 장비는 JEOL사의 200keV용량의 TEM이었으며 석출물의 화학적 성분분석에는 TEM에 부착된 EDS를 사용하였다. 석출물의 면적 분율, 평균 크기 및 결정립은 TEM 사진으로부터 Image analyzer를 이용하여 분석하였으며 오차를 최소화하기 위하여 수십장의 TEM 사진에 대해 실시하였다.

## 2.2 기계적 특성 평가

Zr-1.5Nb-xO 합금은 열처리 변수에 따른 기계적 특성을 평가하기 위하여 경도 측정 및 인장시험을 실시하였다. 경도는 모든 시료의 수직단면에서 Buheler사의 Fully automatic microvickers hardness tester를 사용하여 측정하였다. 시험하중 200g, 가중시간(dwell time)은 10초로 하였으며, 보다 평균적 압연방향인 결과를 얻기 위하여 172°의 압자각을 갖는 Knoop scale로 10회씩 측정하여 평균값을 산출하였다. 또한 인장시험용 시편은 압연방향과 동일한 방향에서 채취하였으며, gauge length 25mm의 ASTM E8 규격<sup>11)</sup>으로 제작하여 상온인장시험을 실시하였다. 상온 인장 시험의 규격은 ASTM B352<sup>12)</sup>에 준하여 cross head speed를 항복점까지는 0.125mm/min로, 항복점 이후부터는 1.25mm/min로 하였다. 인장 시험 후 파단면 관찰은 SEM을 이용하여 관찰하였다.

## 2.3 부식 시험 및 산화막 관찰

부식시험용 시편은 최종 열처리된 판재 시편을 10×20×1mm의 크기로 절단하여 SiC 연마지로 표면을 연마한 후 아세톤과 알콜 세척을 실시하였다. 그리고 부식 시편의 표면 조건

에 대한 영향을 최소화하기 위하여 불산(5vol.%) + 질산(45vol.%) + 물(50vol.%)의 혼합 용액으로 표면을 pickling 하였다. 부식 시험은 ASTM G2-81<sup>13)</sup>의 절차에 의거 static autoclave를 사용하여 360°C, 2750psi 물 분위기에서 105일간 실시하였다. 부식 특성의 평가 방법으로는 주기적으로 시편을 꺼내어 무게증가량을 측정하여 다음과 같은 식에 의해서 부식의 정도를 평가하였다.

$$W_g = (W_f - W_0) / A$$

$W_g$  : 무게증가량(mg/dm<sup>2</sup>)

$W_f$  : 시험후 시편의 무게 (mg)

$W_0$  : 시험전 시편의 무게 (mg)

$A$  : 시편의 표면적 (dm<sup>2</sup>)

또한 마지막 열처리변수에 따른 산화막의 결정구조를 분석하기 위하여 부식 시험 중에 무게증가량을 측정하여 무게증가량이 약 40mg/dm<sup>2</sup>인 시편에 대해 박막 측정용 XRD (X-ray diffraction) 및 임피던스 실험을 실시하였다. X-ray 회절 시험은 1.54056Å의 파장을 갖는 Cu-K $\alpha$ 선을 이용하였으며 입사각을 2°로 하고 Scan rate를 0.5°/min로 하여 2 $\theta$ 를 20°~40°범위까지 변화시켰다. 이러한 방법으로 Zr 합금의 산화층을 분석하고 이를 정량화하기 위하여 (-111), (111) monoclinic-ZrO<sub>2</sub>에 대한 (101) tetragonal-ZrO<sub>2</sub>의 상대분율을 계산하였다. 임피던스를 측정하기 위한 셀은 EG&GPAR 사의 K0235 Flat Cell을 이용하였다. 작업전극은 부식 시료를 사용하였고 보조전극은 백금전극을 사용하였다. 임피던스의 측정은 OCP(open circuit potential)에서 측정하였으며 two electrode system을 사용하였다. 전해질이 산화막 내의 기공에 침투하도록 산화막을 하루동안 전해질에 soaking 시킨 후 임피던스 측정을 하였으며 이때 전해질의 침투거동을 관찰하기 위하여 시간에 따른 OCP를 측정하였다. 전위측정은 Hg/Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, KCl(sat'd)/0.5M KCl 전극을 사용하였다. 시험을 위한 potentiostat는 Autolab사 제품 PGSTAT30 및 Zahner 사 제품 IM5d를 사용하여 0.5mHz~1MHz 구간에서 임피던스를 측정하였다. 전해질은 0.05M 황산을 사용하였다.

### 3. 연구결과 및 고찰

#### 3.1 산소농도 및 열처리 변수에 따른 미세조직 관찰

그림 1은 산소농도와 열처리 변수에 따른 미세조직 변화를 광학으로 관찰한 결과이다. 산소농도에 따른 Zr-1.5Nb 합금의 미세조직 차이는 광학으로 관찰되지 않았으나 열처리 온도 및 시간에 따라 미세조직이 변화하였다. 470°C에서는 1시간 열처리를 실시한 경우 부분 재결정 조직이 관찰되었고, 10시간 열처리된 미세조직에서 완전 재결정, 100시간 이상 열처리가 진행시 재결정이 진행되어 결정립이 크게 성장하였다. 520°C에서는 1시간 열처리를 실시한 경우 재결정이 진행되었으며 10시간 열처리를 실시한 경우 재결정 진행에 의한 결정립 성장이 관찰되었으며 그 이상 열처리 시간이 경과시 결정립은 조대화되었다. 그리고 Zr-1.5Nb 합금을 580°C에서 열처리를 실시할 경우 재결정 거동이 더 빨리 진행되었는데 1시간 열처리를 실시한 시편에서 결정립이 크게 성장되었으며 열처리 시간이 경과시 결정립의 조대화가 진행되었다. 그림 2는 470, 520 그리고 580°C에서 1시간과 100시간 열처리 된 Zr-1.5Nb 합금에 대하여 TEM을 이용하여 관찰한 미세조직 사진이다. TEM 관찰결과 산소

농도에 따른 미세조직의 변화는 관찰되지 않았고 열처리 온도 및 시간에 따른 미세조직 및 석출물의 크기가 변화하였다. 즉, (a)와 (b) 모두 470°C에서 1시간 열처리된 경우 전위의 소멸이 발생되었고, 100시간 열처리된 합금에서는 전위가 완전히 소멸되고 ppt가 밀집되어 길게 늘어서 있는 형태로 관찰되었다. 520°C에서 1시간 열처리된 합금은 470°C 100시간 열처리된 합금에서 관찰되었던 것과 동일한 석출물 형태가 관찰되었으며 열처리 시간이 100시간 진행되면서 석출물의 분율이 1시간과 비교시 다소 증가되었다. 그리고 580°C에서 1시간 열처리된 합금은 520°C에서 1시간 열처리된 합금과 비교시 다소 조대화 되었다가 100시간으로 열처리가 진행되면서 석출물이 미세해 졌으며 다량의 석출물이 밀집되어 늘어난 형태로 존재하였다. 이와같이 열처리 온도에 따라 석출물의 분포 및 형상이 달라지는 것을 관찰되었는데 470, 520 그리고 580°C에서 100시간 열처리를 실시한 합금의 경우  $\beta$ 상이 형성되는 700°C에서 열간압연을 실시하였기 때문에  $\beta$ 상이 열간압연 중에 길이방향으로 변형되었고 마지막 열처리 공정을 거치면서 구형의 석출물로 변화된 것으로 사료된다.

일반적으로 Nb을 첨가한 합금에서는 석출물의 크기가 작아야 내식성이 향상된다고 보고되는 것과 관련해<sup>8)</sup> 700ppm의 산소를 포함하고 있는 Zr-1.5Nb 합금의 석출물의 크기를 알아보았다. 그 결과 580°C에서 1시간과 100시간 마지막 열처리를 수행한 경우 석출물 크기는 열처리 시간이 증가함에 따라 73.42nm에서 30.98nm로 현저히 감소되었다. 즉, Nb 첨가 Zr 합금에서는 열처리 시간이 증가함에 따라 평형상인  $\beta$ -Nb의 형성에 의해 석출물이 작아짐으로써 내식성이 우수할 것으로 사료된다. 또한  $\beta$ -Zr 및  $\beta$ -Nb량이 내식성과 밀접한 관계가 있다는 보고와 관련해 그림 3과 같이 520°C에서 열처리된 합금을 이용하여 석출물에 대한 EDS 분석을 실시하였다. 그 결과 1시간 열처리된 합금에서는 Nb을 약 25.57wt.% 함유한  $\beta$ -enriched 상이었으며, 100시간 열처리된 합금에서는 Nb을 약 58.81wt.% 함유한  $\beta$ -enriched 상이었다. 이는 열처리 시간이 증가함에 따라 평형상인  $\beta$ -Nb으로 상변태가 진행되고 있음을 의미하는 것으로 열처리 시간이 증가될수록  $\beta$ -Nb량의 증가에 의해 내식성은 향상될 것으로 사료된다.

### 3.2 산소농도 및 열처리 변수에 따른 부식 거동

Zr-1.5Nb 합금에서 산소농도 및 열처리 변수가 부식거동에 미치는 영향을 관찰하기 위하여 360°C 순수 물 분위기에서 부식실험을 실시하였다. 그림 4는 105일 부식실험 후 산소농도 및 열처리 변수에 따른 부식 시험 결과이다. (a)와 (b) 모두 1시간 열처리된 합금에서 부식저항성이 가장 낮게 관찰되었으며 열처리 시간이 증가할수록 부식저항성이 증가되는 거동이 관찰되었다. 이러한 현상은, Nb를 첨가한 합금에서는  $\beta$ -Nb이 생성될수 있도록 열처리를 실시함으로써  $\alpha$ -matrix 내에 과포화로 분포된 Nb이 평형을 이루는 농도로 과고용된 Nb량이 감소될 때 내식성이 향상된다는 보고<sup>9,10)</sup>에서와 같이 1시간 열처리된 경우  $\beta$ -enriched의 석출물이 형성되었다가 500시간 동안 평형 상을 갖도록 장시간 열처리를 실시할 경우  $\beta$ -enriched에서  $\beta$ -Nb으로 석출물의 형태가 변할 뿐 아니라 Nb이 평형을 이룸으로써 부식저항성이 증가하는 것으로 사료된다. 또한 10시간 열처리된 경우 470°C에서 (a)와 (b) 모두 무게증가량이 높게 관찰되었는데 이는 열처리 온도가 낮음으로써 상대적으로  $\beta$ -Nb의 생성속도가 지연되기 때문인 것으로 사료된다. 그림 5는 520°C에서 1, 10, 100 그리고 500시간 열처리된 합금을 이용하여 산소농도와 부식과의 관계를 관찰하였다. 그 결과 Mardon<sup>4)</sup>의 연구결과와 같이 matrix 내의 산소농도는 부식거동에 미치는 영향이 관찰되지 않았다.

### 3.3 부식거동에 미치는 산화막 특성 분석

Zr 합금이 산화되어 금속산화물인  $ZrO_2$ 를 형성할 때 금속산화물과 금속의 부피비를 나타내는 Pilling-Bedworth 비는 1.56으로 매우 높다. 따라서 산화막 형성시 수반되는 부피 팽창으로 인하여 금속과 산화막의 계면에서는 높은 압축응력이 형성되어 다량의 tetragonal- $ZrO_2$  상이 생성된다. 준안정상인 tetragonal- $ZrO_2$  상은 부식에 있어서 매우 보호적인 성질을 가지고 있기 때문에 부식 저항성을 높여주는 역할을 한다. 그러나 부식이 진행됨에 따라 산화막 외부에 압축응력이 점차적으로 인장응력으로 바뀌게 되는데 이때 tetragonal- $ZrO_2$  상은 비보호적인 성질을 갖는 monoclinic- $ZrO_2$  상으로 상변태가 일어나 부식가속의 원인이 되는 것으로 알려져 있다<sup>14-17</sup>.

따라서 본 연구에서는 XRD 회절 시험을 이용함으로써 부식에 영향을 미치는 산화막 결정구조를 분석하였다. 그림 6은 700ppm의 산소를 함유한 Zr-1.5Nb 합금을 이용하여 520°C에서 1시간과 100시간 열처리를 실시한 합금에 대하여 무게증가량이 약  $40\text{mg}/\text{dm}^2$ 을 갖는 시편을 채취하여 얻어진 XRD 관찰결과이다. 내식성이 우수하게 관찰된 100시간 열처리 합금이 내식성이 나쁜 1시간 열처리 합금보다 (101) tetragonal- $ZrO_2$ 의 peak가 높게 관찰되었다. 또한 이를 정량화하기 위하여 (-111), (111) monoclinic- $ZrO_2$ 에 대한 (101) tetragonal- $ZrO_2$ 의 상대 분율을 계산한 결과 그림 7과 같이 내식성이 우수한 100시간 열처리 합금에서 tetragonal- $ZrO_2$ 의 분율이 높게 관찰되었다.

부식시험에 의해 Zr 합금 표면에 형성된 산화막의 특성은 합금의 내식성과 직접적인 연관이 있으며 이 산화막의 전기화학적 구조 특성을 통하여 합금의 내식성을 간접적으로 평가할 수 있다. 따라서 본 연구에서도 700ppm의 산소가 농축되어 있는 Zr-1.5Nb 합금에 대하여 520°C에서 1시간과 100시간 열처리를 실시한 시편에 대하여 임피던스 실험을 실시하였다. 그림 8은 약  $40\text{mg}/\text{dm}^2$ 의 시편에 대하여 임피던스 측정결과를 Bode plot으로 나타낸 것이다. 100시간 열처리 된 시편의 산화막은 주파수에 대한 임피던스의 그래프에서 기울기가 거의 -1이고, phase는 넓은 주파수 영역에서 90.°에 가까운 값을 나타내고 있다. 즉, 산화막은 capacitance 특성이 양호한 산화막으로써 표면에 space charge layer가 형성되어 있으며 산화막 전체가 동일한 특성의 내식성이 큰 산화막임을 알 수 있다. 그러나 1시간 열처리 된 시편의 산화막은 주파수에 대한 임피던스의 기울기 값이 -0.45로 급격히 감소되었으며 저주파수로 갈수록 더 작은 임피던스의 기울기 값이 측정되었다. phase의 값도 감소하여 두개의 피크가 있음을 보여준다. 즉, 고주파수와 저주파수에서 나타내는 임피던스의 경향이 다르므로 산화막의 성질이 서로 다른 두개의 산화막 층으로 이루어진 것을 알 수 있다.

### 3.4 산소농도 및 열처리 변수에 따른 기계적 특성 변화

그림 9는 Zr-1.5Nb 합금의 최종 열처리 온도 및 시간에 따른 경도 값의 변화이다. 경도 값은 470, 520 그리고 580°C에서 열처리 된 합금 모두 산소의 농도가 700에서 2000ppm으로 증가됨에 따라 크게 향상되었다. 이러한 현상은 산소의 고용강화 효과에 기인된 것으로 사료된다. 또한 470, 520 그리고 580°C 모두 cold worked 합금에서는 고용강화의 영향 및 가공 과정에서 도입된 축적 에너지에 의해서<sup>18</sup>) 매우 높은 경도 값이 측정되었고 최종 열처리 시간이 증가할수록 재결정 및 결정립 성장에 의해 경도 값은 저하되었다. 그림 10은 700ppm 산소가 함유된 Zr-1.5Nb 합금에 대하여 열처리 온도 및 시간에 따른 경도 값으로 470°C에서 가장 높은 경도 값이 측정되었고 580°C에서 가장 낮은 경도 값이 측정되었다. 이

는 전위들이 열처리에 의해 활성화됨으로써 배열 및 합체 그리고 소멸되어 조직의 안정화에 의한 경도값 저하와 관련이 있다<sup>19)</sup>. 또한 전위의 활성화는 열처리 온도 및 시간이 증가할수록 더 빨리 진행됨으로 470°C에서 열처리된 합금보다 580°C에서 마지막 열처리된 합금의 경도값이 더 급격하게 감소되었다고 사료된다.

그림 11은 700ppm 산소가 함유된 Zr-1.5Nb 합금에 대하여 470, 520 그리고 580°C에서 1시간과 100시간 마지막 열처리 후의 상온 인장시험 결과이다. 항복강도와 인장강도는 열처리 온도 및 시간이 증가될수록 감소되었고 연신율은 증가되었다. 그림 12는 인장 시험 후 SEM을 이용하여 파단면을 관찰한 것이다. 관찰결과 전형적인 연성 파괴의 형상인 덩플 형태가 관찰되었다. 덩플은 마지막 열처리 온도가 470에서 580°C로 증가함에 따라 더 커졌으며 열처리 시간이 1시간에서 100시간 증가시 덩플의 크기가 커진 것을 알 수 있다. 이것은 열처리 온도 및 시간이 증가함에 따라 덩플의 성장 및 합체에 의해 덩플의 크기에 영향을 준 것으로 사료된다.

#### 4.결 론

Zr-1.5Nb 합금에 대하여 마지막 열처리 변수에 따른 부식 특성 및 기계적 특성을 연구하기 위하여 470, 520, 580°C에서 1, 10, 100 그리고 500시간 열처리를 실시한 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

- 1) Zr-1.5Nb 합금의 산소농도 및 마지막 열처리 변수가 부식거동에 미치는 영향을 360°C 물 분위기에서 관찰해본 결과 matrix 내 산소의 함량 변화는 부식거동에 영향이 없었다. 또한 마지막 열처리 시간이 증가함에 따라 평형상인  $\beta$ -Nb의 형성에 의하여 부식 저항성이 향상되었다.
- 2) Zr-1.5Nb 합금의 산소농도 및 마지막 열처리 변수에 따른 기계적 특성을 관찰해본 결과 산소농도가 증가될수록 경도, 항복강도 그리고 인장강도 값은 증가되었고 연신율은 저하되었다. 또한 마지막 열처리 온도가 높고 열처리 시간이 증가될수록 경도 및 항복강도 그리고 인장강도 값은 감소되었으나 연신율은 증가되었다.

#### 감사의 글

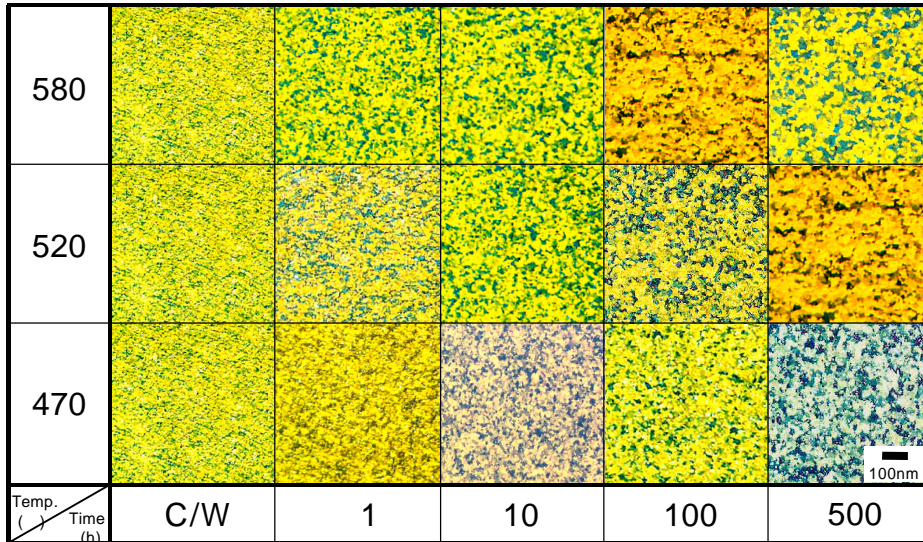
본 연구는 과학기술부의 원자력 연구개발사업인 “지르코늄 신합금 핵연료 피복관 개발” 과제의 일환으로 수행되었으며 이에 감사드립니다.

#### 참 고 문 헌

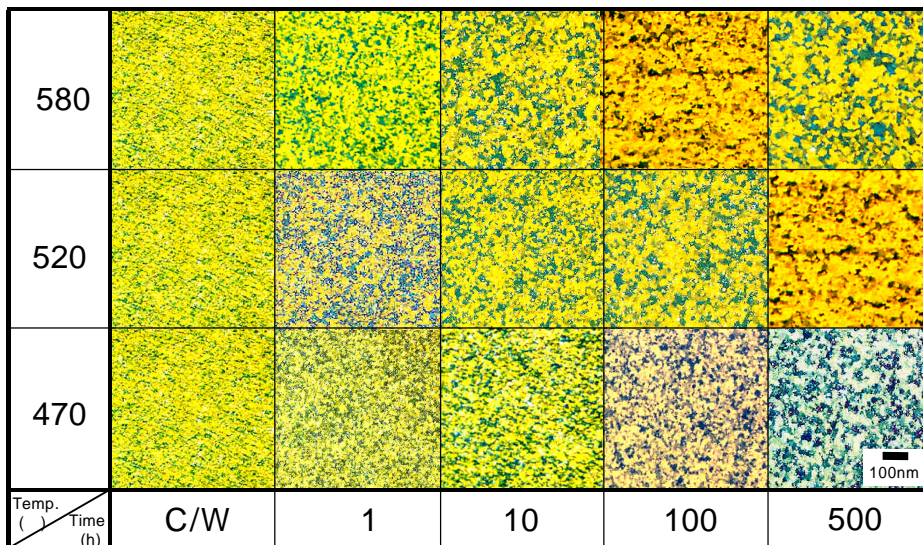
1. G.P.Sabol, G.R.Kilp, M.G.Balfour and E.Roberts, Zirconium in the Nuclear Industry, ASTM STP 1023, (1989) 227.

2. G.P.Sabol, R.J.Comstock, R.A.Weiner, P.Larourer and R.N.Stanutz, Zirconium in the Nuclear Industry, ASTM STP 1245, (1994) 724.
3. R.J.Comstock, G.Schoenberger and G.P.Sabol, Zirconium in the Nuclear Industry, ASTM STP 1295, (1996) 710.
4. Mardon, J.-P., D.Charquet and J.Senevat, Zirconium in the Nuclear Industry, ASTM STP 1354, (2000) 505.
5. A.V.Nikulina, A.M.Vladimir, M.M.Peregud, Y.K.Bibilashvili, V.A.Kotrek, A.F.Lositsky, N.V.Kuzmenko, Y.P.Shevnin, V.K.Shamardin, G.P.Kobylyansky and A.E.Novoselov, Zirconium in the Nuclear Industry, ASTM STP 1295, (1996) 785.
6. S.L.Wadekar, S.Banerjee, V.V.Raman and M.K.Asundi, Zirconium in the Nuclear Industry, ASTM STP 1132, (1991) 140.
7. Jean P.Mardon, Daniel Charquet and Jean Senevat, Zirconium in the Nuclear Industry, ASTM STP 1354, (1998) 357.
8. V. F. Urbanic and M. Griffiths, Zirconium in the Nuclear Industry, ASTM STP, 1354 (2000) 641.
9. Y. H. Jeong and Y. H. Jung, 13th International Symposium on Zirconium, Annecy, France, June 9, (2001).
10. Y. H. Jeong, K. O. Lee and H. G. Kim, J. Nucl. Mater., 23 (2002) to be published (accepted).
11. ASTM-E8, Standard Test Method for Tension Testing of Metallic Materials.
12. ASTM-B352, Standard Specification for Zirconium and Zirconium Alloy Sheet, Strip, and Plate for Nuclear Application.
13. ASTM-G2, Standard Test Method for Corrosion Testing of Products of Zirconium, Hafnium and Their Alloys in Water at 680°F or in Steam at 750°F.
14. H.Anada, K.Takeda, ASTM STP 1295, (1996) 35.
15. J.Godlewski, Zirconium in the nuclear Industry, ASTM STP 1245 (1994) 663.
16. K.Takeda and H.Anada, Zirconium in the Nuclear Industry, ASTM STP 1354, (2000) 592.
17. H.Ruchmann, R.Manzel, H.J.Sell, Zirconium in the Nuclear Industry, ASTM STP 1295, (1996) 865.
18. B.L.Averbach, M.B.Bever, M.F.Comerford and J.L.Keach, Acta Met., 4 (1956) 477.
19. D.A.Porter and K.E.Easterling, Phase Transformation in Materials.



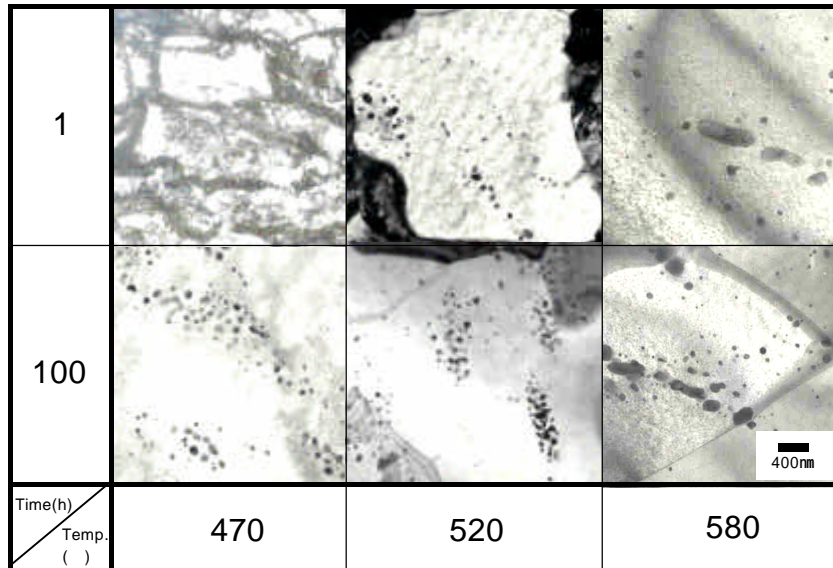


(a)

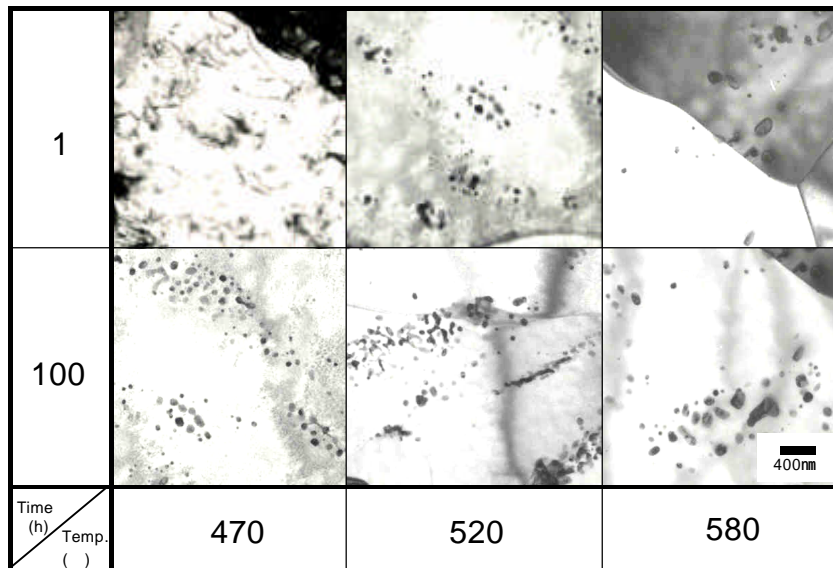


(b)

Fig. 1 Optical micrographs of Zr-1.5Nb alloy final annealed at 470, 570 and 580 for 1, 10, 100 and 500hours; (a) 700ppm oxygen content, (b) 2000ppm oxygen content



(a)



(b)

Fig. 2 TEM micrographs of Zr-1.5Nb alloy final annealed at 470, 520 and 580 for 1 and 100hours; (a) 700ppm oxygen content, (b) 2000ppm oxygen content

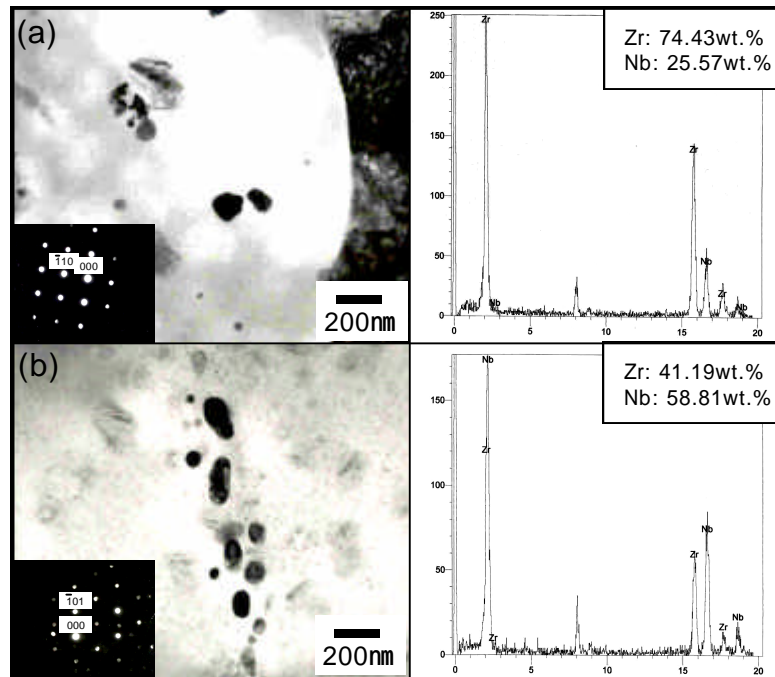


Fig. 3 TEM image and EDS of Zr-1.5Nb-700ppmO alloy final annealed at 520 °C for 1 and 100hours; (a) 1 hours, (b) 100 hours

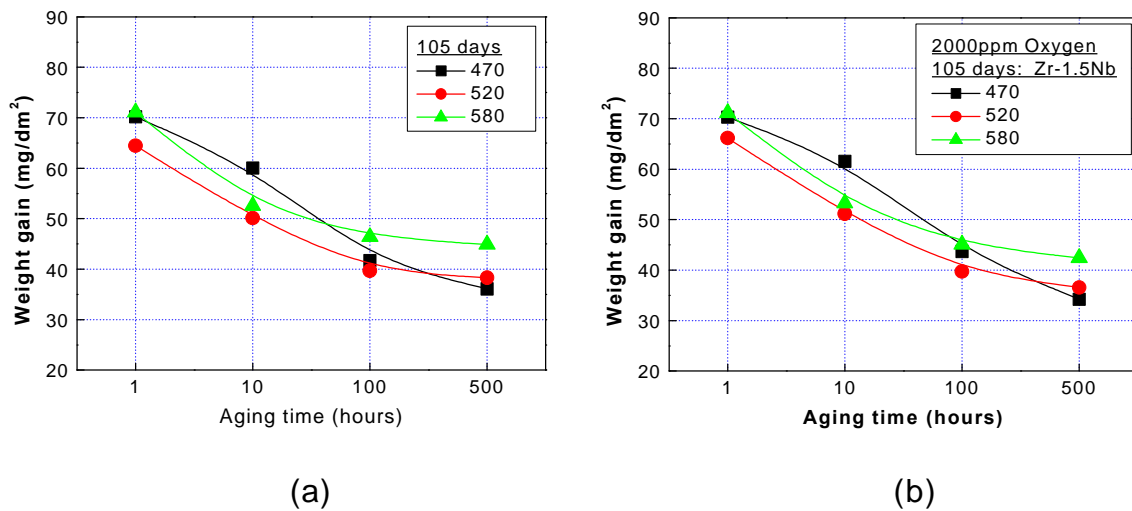


Fig. 4 Corrosion behavior of the Zr-1.5Nb alloy exposed in 360 °C water with final annealed at 470, 520 and 580 °C for 1, 10, 100 and 500hours ; (a) 700ppm oxygen content, (b) 2000ppm oxygen content

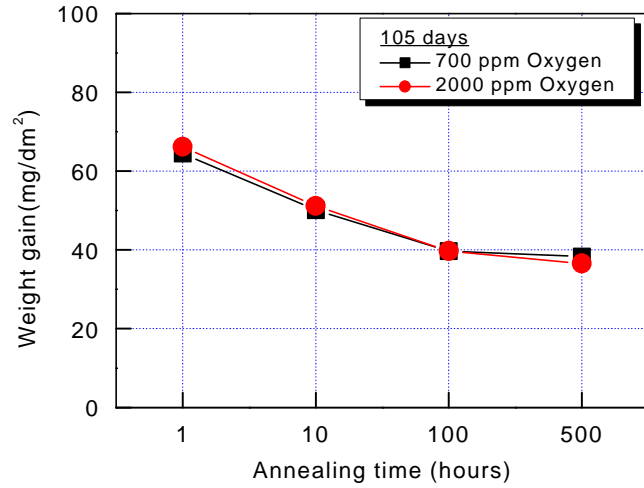


Fig. 5 Corrosion behavior of the Zr-1.5Nb alloy exposed in 360 water with final annealed at 520 for 1, 10, 100 and 500hours

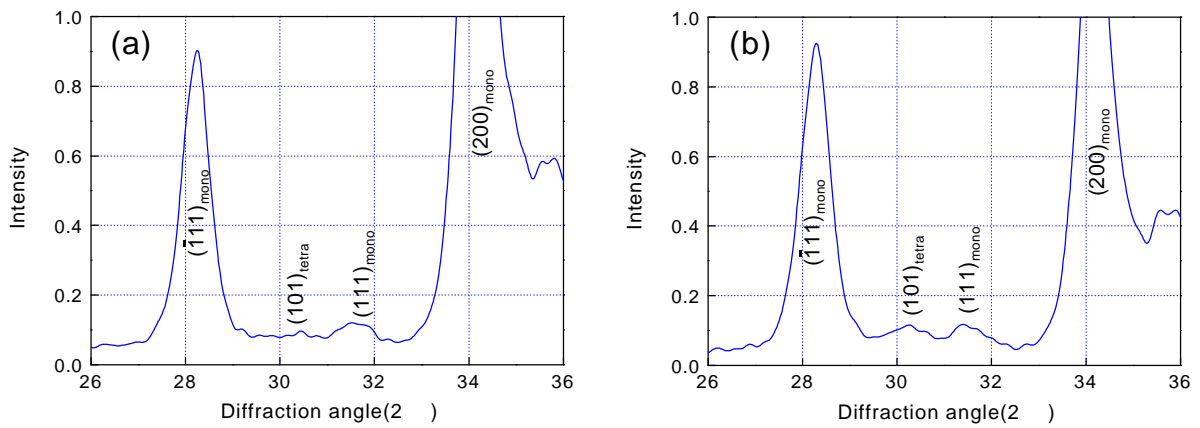


Fig. 6 XRD diffraction pattern on Zirconium oxides formed at 360 water with final annealed 520 for 1 and 100hours; (a) 1hours, (b)100hours

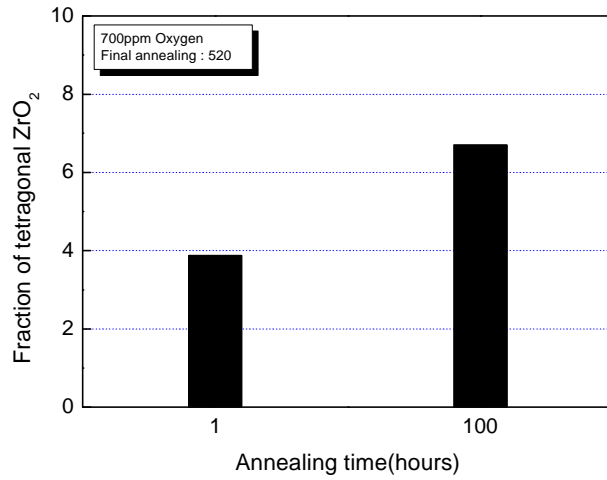


Fig. 7 Fraction of tetragonal ZrO<sub>2</sub> oxides formed in 360 °C water with Zr-1.5Nb-700ppmO final annealed at 520 °C for 1 and 100hours

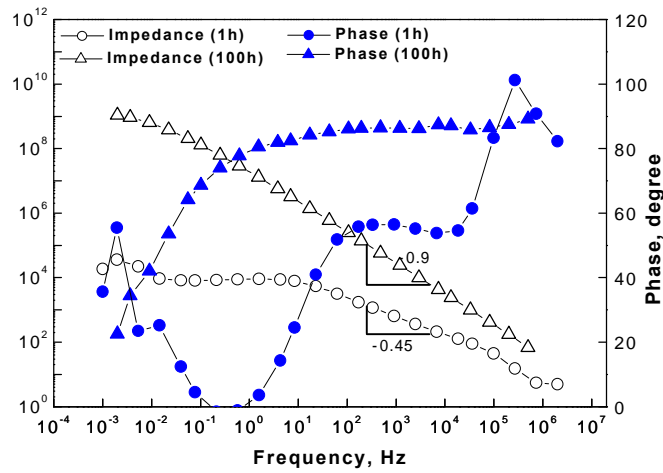
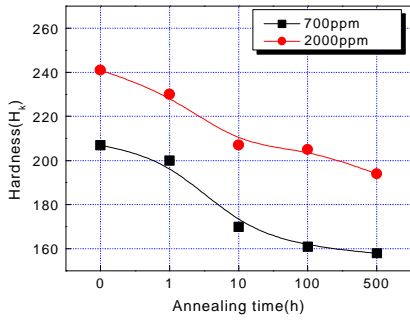
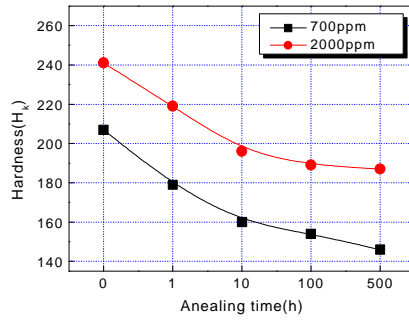


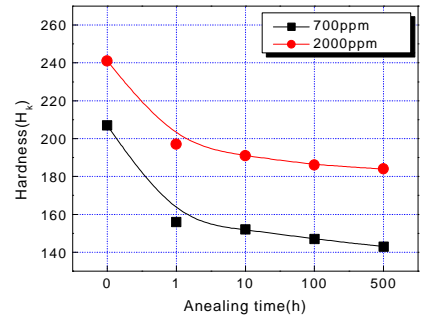
Fig. 8 Impedance spectra of oxide formed in pre-transition of Zr-1.5-700ppmO final annealed at 520 °C for 1 and 100hours



(a)



(b)



(c)

Fig. 9 Hardness( $H_k$ ) of Zr-1.5Nb alloy final annealed at 470, 520 and 580 for 1, 10, 100 and 500hours; (a) 470 , (b) 520 , (c) 580

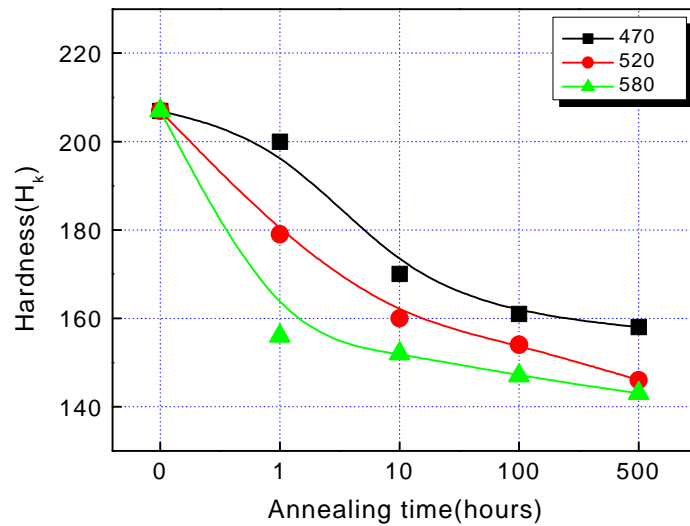


Fig. 10 hardness( $H_k$ ) of Zr-1.5Nb-700ppmO alloys final annealed at 470, 520 and 580 for 1, 10, 100 and 500hours

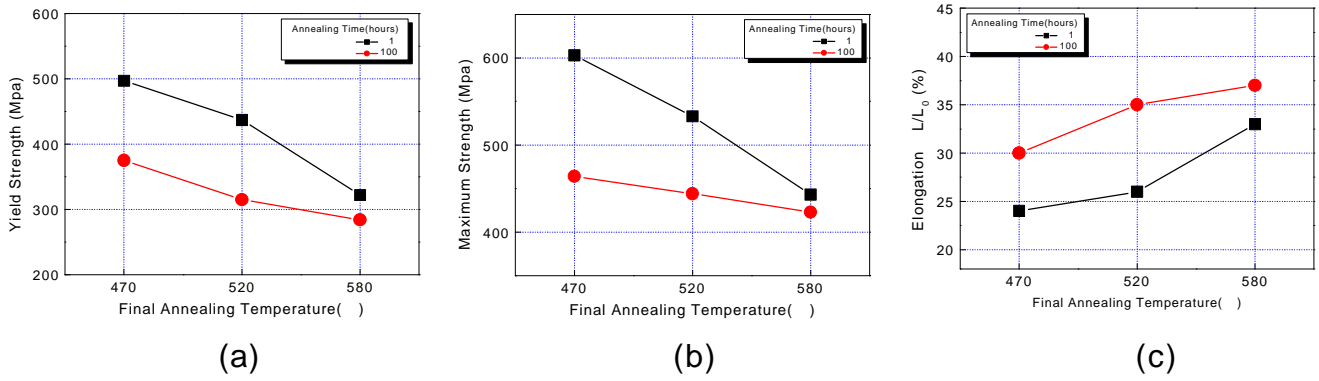


Fig. 11 Mechanical behavior of Zr-1.5Nb-700ppmO alloys final annealed at 470, 520 and 580 °C for 1 and 100hours; (a) Yield strength, (b) Maximum strength, (c) Maximum strain

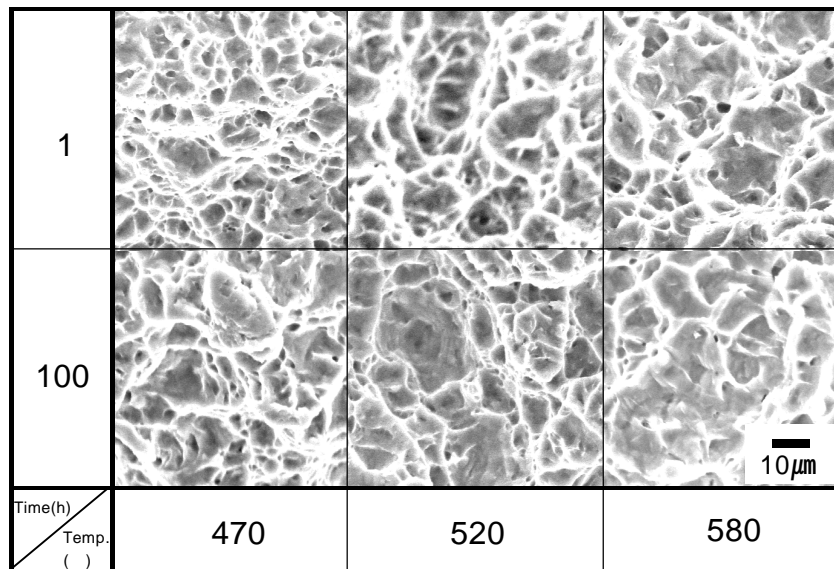


Fig. 12 SEM fractographs of Zr-1.5Nb-700ppmO alloys final annealed at 470, 520 and 580 °C for 1 and 100hours by tensile tests at room temperature